

5 Zwischenprodukt bestehend aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten und ein Verfahren zu seiner Herstellung

- 10 Gegenstand der Erfindung ist ein Zwischenprodukt bestehend aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten, das ein wertvoller Ausgangsstoff für die Herstellung von organischen Carbonaten ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Zwischenproduktes.
- 15 Dimethylcarbonat und Diphenylcarbonat sind Zwischenprodukte der chemischen Industrie, die in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen eingesetzt werden. So ist Dimethylcarbonat ein Ausgangsmaterial für aromatische Polycarbonate. Dimethylcarbonat wird mit Phenol zum Diphenylcarbonat umgeestert und in einer Schmelzpolymerisation mit Bisphenol zum aromatischen Polycarbonat umgesetzt (Daniele Delledonne; Franco Rivetti; Ugo Romano: "Developments in the production and application of dimethylcarbonate" Applied Catalysis A: General 221 (2001) 241 – 251). Dimethylcarbonat kann zur Verbesserung der Oktanzahl von Benzin eingesetzt werden und umweltproblematische Zuschlagstoffe wie MTBE ersetzen (Michael A. Pacheco; Christopher L. Marshall: 25 "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and it's Characteristics as a Fuel Additive" Energy & Fuels 11 (1997) 2 – 29). Dabei ist vor allem die leichte biologische Abbaubarkeit, die Ungiftigkeit und die gute Anwendbarkeit als Zuschlagstoff in Benzin zu nennen. Dimethylcarbonat hat eine Reihe von Anwendungen in der chemischen Synthese. Bei Temperaturen bei oder unter der Siedetemperatur von 90°C kann Dimethylcarbonat als Methoxylierungsmittel verwendet werden. Bei höheren Temperaturen um 160°C lässt sich Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel einsetzen (Pietro Tundi; Maurizio Selva: "The Chemistry of Dimethyl Carbonate" Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706 – 716).
- 30
- 35 Die bis ca. 1980 gebräuchliche Methode zur Herstellung von Dimethylcarbonat war die Alkoholyse von Phosgen mit Methanol (US 2,379,740, Pittsburgh Plate Glass Company 1941) oder (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technolo-

- 5 gy, 3rd Edition, Volume 4, 758). Die Toxizität des Phosgens und das Entstehen von korrosivem Chlorwasserstoff stehen einer umweltbewußten kommerziellen Verwendung im großen Maßstab allerdings entgegen.

Der zur Zeit hauptsächlich eingesetzte Prozess ist die Umsetzung von Methanol
10 mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff an einem Kupferchloridkontakt, beschrieben in US 5,210,269 von Enichem (1993). Diese oxidative Carbonylierung verläuft über Kupfermethoxychlorid und eine anschließende Reaktion mit Kohlenmonoxid zu Dimethylcarbonat. Das Hauptproblem dieses Prozesses ist die Deaktivierung des Katalysators durch Wasser. Der desaktivierte Katalysator muss auf-
15 wendig regeneriert oder der Wassergehalt im Reaktor klein gehalten werden.

Eine Variante der oxidativen Carbonylierung ist eine zweistufige Reaktion über Methylnitrit. In einem Vorreaktor wird Methylnitrit aus Methanol, Stickstoffmonoxid und Sauerstoff synthetisiert, wobei Wasser als Nebenprodukt entsteht. Nach
20 Entfernung des Wassers wird gasförmiges Methylnitrit in einem Festbettreaktor an einem Palladiumchloridkatalysator mit CO zu Dimethylcarbonat umgesetzt; das entstehende NO wird im Kreis geführt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass der Umgang mit korrosivem Stickstoffmonoxid gefährlich ist.

25 Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Dimethylcarbonat ist die Umesterung eines zyklischen Carbonats mit Methanol. Verfahren mit Ethylen- oder Propylencarbonat als Ausgangsmaterial sind bekannt (US 4,734,518 Texaco 1988; US 4,691,041 Texaco 1987). Ausgehend vom zyklischen Carbonat kann durch eine Umesterung mit Methanol das Dimethylcarbonat und gleichzeitig
30 jeweils ein Mol des entsprechenden Diols synthetisiert werden. Die Alkylencarbonate lassen sich einfach darstellen. Der Nachteil dieser Methode ist die Coproduktion von Diolen bei der Herstellung des Dimethylcarbonats.

Die direkte Alkoholyse von Harnstoff mit Methanol ist eine weitere Möglichkeit
35 zur Herstellung von Dimethylcarbonat. Die Synthese verläuft in zwei Schritten über den Carbamatsäuremethylester zum Dimethylcarbonat. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch das gebildete Ammoniak stark gehemmt. Zur verbes-

- 5 serten Synthese wurden daher chemische und physikalische Methoden vorgeschlagen, um das entstehende Ammoniak zu entfernen.

Auch eine Fällung des entstehenden Ammoniaks durch BF_3 wurde erfolgreich durchgeführt (US 2,834,799; 1958), ist jedoch angesichts der entstehenden
10 Salzfrachten unwirtschaftlich.

Das Entfernen des Ammoniaks (US 4,436,668; BASF1984) durch Zugabe von inertem Gas in einer zweiten Stufe lieferte bislang nur ungenügende Umsätze und Selektivitäten. Zur Verbesserung des Prozesses wurde eine zweite Stufe
15 mit einem Katalysator-Reaktanden Dialkyl-isozyanat-alkoxyzinn (US 5,565,603; Exxon 1996; US 5,561,094; Exxon 1996) eingesetzt, der durch Methanol in situ hergestellt wird. Als Nachteil ist die Bereitstellung und Aufarbeitung des Katalysator-Reaktanden zu nennen.

- 20 Eine Alternative zur direkten Synthese ist der Einsatz eines zyklischen Carbonats (US 5,489,702 Mitsubishi Gas Chemical 1996; US 5,349,077; Mitsubishi Gas Chemical 1994). Hier wird in einem ersten Schritt ein Diol mit Harnstoff umgesetzt und ein zyklisches Alkylencarbonat mit 5 bzw. 6 Ringatomen synthetisiert. Im zweiten Prozessschritt wird das Alkylencarbonat mit Methanol um-
25 geestert. Das Diol kann anschließend im Kreislauf gefahren werden.

Die bei der Alkoholyse hergestellten Zwischenprodukte müssen anschließend mit Methanol umgeestert werden, um das Dimethylcarbonat als Produkt zu erhalten. Die Umesterung ist eine katalysierte Reaktion. Als heterogene Katalysatoren werden basische Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. Oxide eingesetzt. Bei-
30 spiele für Alkali- oder Erdalkalimetalle in Zeolithen sind in US 6,365,767 der Exxon, Beispiele für Metalloxide sind in US 6,207,850 Mobil Oil genannt. Verfahren zur Umesterung von Ethylen- und Propylencarbonaten mit Alkoholen in Gegenstrom-Festbett-Rohrreaktoren mit homogenen oder heterogenen Katalysatoren (US 5,231,212; Bayer 1993; US 5,359,188; Bayer 1994) sowie ein Ver-
35 fahrenspatent zur Synthese über Epoxide mit anschließender Umesterung an bifunktionellen Katalysatoren (US 5,218,135; Bayer 1993) sind ebenfalls bereits

5 bekannt. Die Umesterung von zyklischen Carbonaten mit Alkoholen in einer
Reaktivdestillation ist beschrieben (US 6,346,638; Asahi Kasei Kabushiki Kais-
ha 2002). Eine Reaktivextraktion mit Kohlenwasserstoffen oder Benzin als Pha-
se zur Aufnahme des Dimethylcarbonats und einer polaren Phase aus Alkylen-
carbonat zur Aufnahme der Alkohole ist aus der US 5,489,703 bekannt.

10

Nur wenige dieser prinzipiell möglichen Synthesewege sind für eine technische
und wirtschaftliche Realisierung aussichtsreich. Bei geforderten großen Mengen
an Dimethylcarbonat kommen nur solche Verfahren in Betracht, die auch die
notwendigen Rohstoffe in genügender Menge preiswert zur Verfügung haben.

15

In den letzten Jahren wurde deshalb verstärkt daran gearbeitet, die Herstellung
von organischen Carbonaten, vorzugsweise Dimethylcarbonat, basierend auf
Harnstoff und Methanol technisch durchzuführen. Trotz zahlreicher Entwicklun-
gen besitzen die bisher beschriebenen Verfahren zum Teil erhebliche Nachtei-
le, so dass eine elegante technische Route zur Gewinnung von organischen

20

Carbonaten wie DMC noch aussteht.

Als nachteilig erweist sich bei den bisher beschriebenen Verfahren:

25

- Die Reaktion von Harnstoff mit Methanol verläuft über die Zwischenstufe
des Carbamates.

- Während der Reaktion wird Ammoniak abgespalten, welches entfernt
werden muss.

30

- Die Reaktion verläuft wegen der unzureichenden Ammoniakabtrennung
nur zu geringen Umsatzgraden.

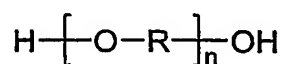
35

- Ammoniak kann prinzipiell durch verschiedene Methoden aus dem Reak-
tionsgemisch entfernt werden, jedoch wird bei den aus dem Stand der
Technik bekannten Verfahren hierbei ein zu entsorgender Feststoff ge-
bildet oder ein großer Teil des eingesetzten Methanols mit ausgetragen.

- 5 - Große Mengen von Methanol müssen im Kreislauf gefahren werden.
- Ein für DMC entwickeltes Verfahren lässt sich nicht ohne Weiteres auf die Synthese anderer Carbonate ausweiten.
- 10 Ein diese Nachteile überwindendes Verfahren ist in der gleichzeitig eingereichten deutschen Patentanmeldung (internes Aktenzeichen L 1 P 21 / 20030014) beschrieben. In diesem Verfahren wird ein polymeres Zwischenprodukt eingesetzt, das einen so hohen Siedepunkt hat, dass es auch bei der notwendigen Austreibung des Ammoniaks durch Strippen mit Gas oder Dampf bzw. durch
- 15 Anlegen eines Vakuums nicht mit entfernt wird. Dieses für die Herstellung von organischen, aliphatischen und aromatischen Dicarbonaten einsetzbare Zwischenprodukt besteht aus verschiedenen organischen Carbonaten und Carbamaten polymerer Alkohole und hat den besonderen Vorteil, dass es eine Mischung sein kann, deren Eigenschaften durch Auswahl der Komponenten und
- 20 deren Anteile optimal auf die Erfordernisse des Verfahrens eingestellt werden kann. Dieses Zwischenprodukt und seine Herstellung sind Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Das Zwischenprodukt ist eine Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten, die durch Umsetzung von Harnstoff, einem substituierten Harnstoff, einem Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate (Alkyl-, Aryl-Reste wie Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Benzyl-)

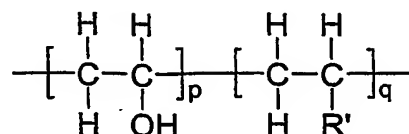
- mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykolen, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I



(Formel I)

in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

- 5 oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II



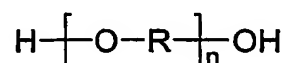
(Formel II)

- 10 in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten

- oder mit Mischungen dieser Verbindungen, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysators unter Entfernung des dabei frei werdenden Ammoniaks bzw. Amins bei einer Reaktions-
 15 temperatur von mindestens 100°C vorzugsweise bei etwa 200°C, und einer Reaktionszeit von etwas fünf Stunden erhältlich ist

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Mischung von organi-
 20 schen Carbonaten und Carbamaten besteht darin, dass Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate (Alkyl-, Aryl-Reste wie Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Benzyl-)

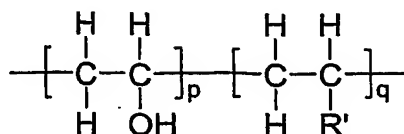
- in einer ersten Stufe mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykolen, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der all-
 25 gemeinen Formel I



(Formel I)

- 30 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

- 5 oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II



(Formel II)

- 10 in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten

- oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysator zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt, das dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum entfernt wird und

- 15 • in einer zweiten Stufe (Umesterung) die Carbonate und Carbamate der polymeren Alkohole enthaltende Mischung mit einem Alkohol oder einem Phenol unter Bildung von deren Carbonaten und Rückbildung der polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II umgesetzt wird.

- 25 Bisher werden für die Herstellung des Zwischenproduktes Carbamat nach dem Stand der Technik monomeres Glykol und monomere Diole mit Harnstoff eingesetzt (Michael A. Pacheco; Christopher L. Marshall: "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and it's Characteristics as a Fuel Additive" Energy & Fuels 11 (1997) 2 – 29). Dies erfolgt in der ersten Stufe, um daraus die Carbonate dieser Alkohole zu erzeugen.

30

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass der Einsatz von polymeren Alkoholen (Polyolen) eine Reihe von wesentlichen Vorteilen gegenüber dem Stand der Technik aufweist.

- 5 • Polymere Alkohole und die daraus gebildeten Carbonate und Carbamate besitzen einen wesentlich höheren Siedepunkt als die bisher im Stand der Technik beschriebenen Monoalkohole, Diole und die daraus gebildeten Carbonate und Carbamate. Dies führt dazu, dass bei der Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks durch Strippen oder Vakuum ein fast
10 vollständiger Umsatz bei gleichzeitig minimalen Verlusten an diesen höher siedenden Alkoholen und Carbonaten bzw. Carbamaten erreicht wird. Dies ist bei Einsatz der nach dem Stand der Technik bekannten Methoden nicht möglich, da beim Strippen auch hohe Anteile der dort verwendeten Alkohole und des Glykolcarbonates bzw. Diolcarbonates mit aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben werden.
- 15 • Polymere Alkohole besitzen auf Grund ihres wasserähnlichen polaren Aufbaus eine höhere Löslichkeit für Harnstoff, substituierte Harnstoffe, Salze und Ester der Carbamidsäure und ihre N-substituierten Derivate als die bisher verwendeten langkettigen Monoalkohole bzw. Diole, so dass die Umsetzungen in homogener Lösung durchgeführt werden können. Durch die Veränderung der Kettenlänge n und der Größe der Nebengruppen R lassen sich die Löslichkeit und gleichzeitig der Siedepunkt der Mischung gezielt einstellen. Außerdem sind polymere Alkohole bei Temperaturen, bei denen
20 vergleichbar lange Monoalkohole bzw. Diole bereits fest sind, noch flüssig.
- 25 • Darüberhinaus haben diese Hilfsstoffe eine einstellbare Viskosität, sind wenig korrosiv und eignen sich somit besonders für eine Kreislauffahrweise. Ferner sind sie nicht toxisch und damit umweltneutral
- 30 • Polymere Alkohole besitzen eine deutlich höhere chemische, thermische und mechanische Stabilität als die bisher verwendeten Stoffe, was für eine Rückführung (Kreislauffahrweise) der dieser Alkohole nach der Rückbildung in der zweiten Stufe von großem Vorteil ist, da die Verluste an polymeren Alkoholen aufgrund von Zersetzungs- bzw. thermischen Crackprozessen
35 minimal sind.

- 5 • Normalerweise würde man nicht daran denken, polymere Alkohole für den Zweck der Zwischenproduktbildung einzusetzen, denn polymere Alkohole sind Mehrkomponentenmischungen, die sich verfahrenstechnisch schwieriger handhaben lassen als reine Hilfsstoffe. Die bei Einsatz von polymeren Alkoholen anfallende Mehrkomponentenmischung bereitet in der Regel bei
10 der Weiterverarbeitung Schwierigkeiten. Gerade aber durch den Einsatz von polymeren Alkoholen kann hier ein verfahrenstechnischer Vorteil erzielt werden. Denn es hat sich überraschend gezeigt, dass es gar nicht notwendig ist, die anfallende Mehrkomponentenmischung aufzuarbeiten, sondern dass man sie direkt der zweiten Stufe (Umesterung) zuführen kann, ohne
15 dass hierdurch Nachteile entstehen. Denn in der Umesterung mit niederen Alkoholen oder Phenolen bilden sich alle anfänglich vorhandenen polymeren Alkohole genau wie die üblicherweise verwendeten Monoalkohole bzw. Di-
le vollständig zurück. Diese können dann wieder der ersten Stufe zugeführt werden (Kreislauffahrweise).

20

Die Vorteile des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zwischenprodukts sind:

- Die erhaltenen Zwischenprodukte haben hohe Siedepunkte, wodurch ein
25 breiter, technisch nutzbarer Bereich für die freie Einstellung von Druck und Temperatur zur Anpassung an die Herstellung verschiedener organischer Carbonate bzw. Carbamate zur Verfügung steht;
- Dadurch ist die Einstellung eines hohen Strippgasstromes zur Ammoniakentfernung bzw. Aminentfernung möglich.
30
- Umsetzung von Harnstoff, substituierten Harnstoffen, Salzen und Estern der Carbamidsäure und ihre N-substituierten Derivate mit polymeren Alkoholen zu
35 hochsiedenden Carbonaten und Carbamaten in einer Stufe.

- 5 - Hohe Umsätze und Ausbeuten durch simultanes Entfernen (Strippen mit Gas und/oder Dampf bzw Anlegen von Vakuum) des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks bei minimalen Verlusten von Alkoholen, Carbonaten und Carbamaten.
- 10 - Die Reaktion erfordert keinen Katalysator. Jedoch kann durch den Einsatz basischer Katalysatoren eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden.

15 Die Wirksamkeit des hier vorgestellten neuen Verfahrens zur Herstellung von organischen Carbonaten bzw. Carbamaten soll anhand einiger Beispiele verdeutlicht werden.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in vorteilhafter Weise bei Temperaturen zwischen 100 und 270 °C durchgeführt. Dabei wird unter Normaldruck oder Unterdruck und Zudosierung eines zum Austreiben des gebildeten Ammoniaks geeigneten Gases oder Dampfes in Gegenwart von Katalysatoren gearbeitet. Hierfür sind alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide, Alkoholate der ersten und zweiten Hauptgruppe oder der 1. Bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, basische Zeolithe oder polymere Ionenaustauscher als Katalysatoren geeignet. Beispielsweise sind Magnesium- oder Zinkkatalysatoren, die sowohl als 25 Oxid oder auch als Acetat eingesetzt werden können katalytisch wirksam. Eine wichtiger Einflußgröße ist die Entfernung des Ammoniaks durch Strippen mit Gas, Dampf oder Vakuum.

30 In einer zweiten Stufe kann die erfindungsgemäß hergestellten Mischung weiter umgesetzt werden, z.B. kann mit einem Alkohol oder mit einem Phenol in Anwesenheit eines basischen Katalysators umgeester werden, um ein organisches Carbonat herzustellen.

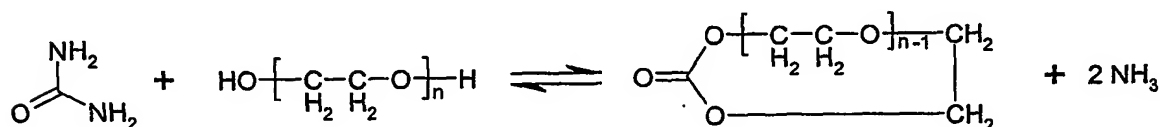
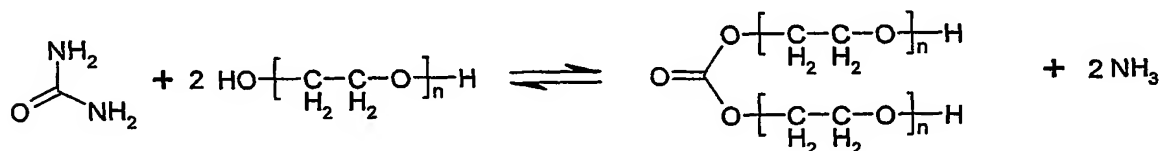
35 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Versuche im einzelnen erläutert.

5 Versuchsaufbau und Durchführung

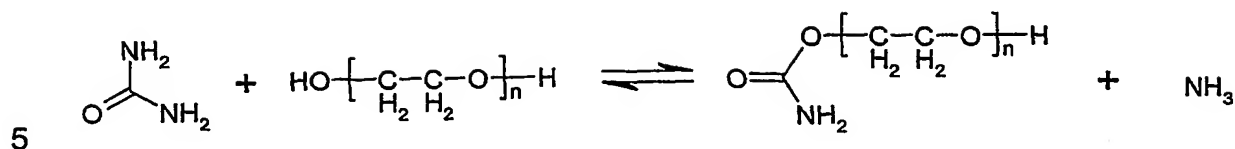
Alle Versuche zur Umsetzung des in einem polymeren Alkohol gelösten Harnstoffes wurden in einem 150 ml Glasdoppelmantelreaktor mit Heizmantel, Be-
 10 gasungseinrichtung und Rückflusskühler durchgeführt. Ein Tropfenabscheider
 vor dem Eintritt in den Rückflusskühler verhinderte den Austrag von mitgerisse-
 ner Flüssigkeit. Als Strippgas wurde Stickstoff eingesetzt. Vakuum konnte über
 eine angeschlossene Membranpumpe eingesetzt werden. Proben wurden dis-
 kontinuierlich gezogen.

15 Untersuchungen mit Polyethylenglykol

Polyethylenglykol ist als Reaktand geeignet, da er eine Reihe interessanter Ei-
 genschaften aufweist. Die Umsetzung dieses zweiwertigen Alkohols mit Harn-
 stoff kann prinzipiell zwei Produkte erzeugen. Diese beiden langkettigen Carbo-
 20 nate sind:



Beide Carbonate eignen sich für die Umesterung in der zweiten Stufe mit Me-
 25 thanol zum gewünschten Produkt. Die Untersuchungen zeigten, dass die Reak-
 tion zum zyklischen Carbonat wahrscheinlicher ist, da die Reaktion in einem
 Verhältnis von 1 Mol Harnstoff zu 1 Mol Polyethylenglykol abläuft. In beiden
 Fällen ist das Carbamat als Zwischenprodukt zu beobachten:



Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren

Die in der Patentliteratur genannten Katalysatoren umfassen eine Reihe von
 10 Metalloxiden. In den erfindungsgemäß durchgeführten Versuchen kamen pulverförmige Oxide und Acetate zum Einsatz. Diese wurden in Massenverhältnissen zwischen 5 und 25 Gewichtsprozent eingesetzt. Titandioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid und Magnesiumacetat wurden als mögliche Katalysatoren untersucht.

15 Dabei zeigten sich nur geringe Unterschiede in den Reaktionsverläufen für diese verschiedenen Katalysatoren. Die Reaktionsgeschwindigkeit war auch bei 150°C sehr gering und selbst nach 16 Stunden kein Ende der Umsetzung absehbar. Die Beschleunigung der Reaktion war bei Magnesiumacetat, Magnesiumoxid und Zinkoxid nahezu gleich groß. Diese Verbindungen zeigten eine
 20 deutlich bessere katalytische Aktivität als Titanverbindungen.

Eine Erhöhung der Katalysatormenge wurde untersucht, brachte aber nicht den erhofften Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei 150°C war so gut
 25 wie kein Unterschied zwischen den Versuchen mit 6 bzw. 20 g Magnesiumacetat zu erkennen. Auch bei höherer Temperatur von 200°C war nach einer anfänglich schnelleren Produktentwicklung kein gravierender Unterschied in der erhaltenen Produktmenge zu erkennen.

30 Variation der Temperatur

Vorversuche an Reaktionen von Harnstoff mit Polyethylenglykol haben gezeigt, dass unterhalb von etwa 140°C so gut wie keine Reaktion zu beobachten ist. Als minimale Versuchstemperatur wurden daher 150°C gewählt. Bei den Ver-
 35 suchungen mit Titandioxid wurde ein eher moderater Stickstoffvolumenstrom zum

- 5 Austreiben des Ammoniaks verwendet. Ein deutlicher Einfluss der Reaktions-
temperatur beim Anheben des Levels von 150 auf 200°C ist im Verlauf des zeit-
lichen Konzentrationsverlaufes des Polyethylenglykols nicht zu erkennen. Es
zeigte sich, dass bei 200°C nach ca. 5 Stunden ein nahezu vollständiger Um-
satz erreicht wurde, während bei 150°C sehr wenig Produkt entstanden ist.

10

Einsatz von Vakuum oder Strippgas (Stickstoff)

- Als Haupteinflussparameter für die Umsetzung von Harnstoff mit Polyethylen-
glykol wurde das Austreiben des gebildeten Ammoniaks aus der Reaktionsmi-
15 schung durch Vakuum oder Strippen mit Stickstoff identifiziert. Das Arbeiten
unter Vakuum wurde mit zwei Versuchen bei einem Druck von 300 mbar unter-
sucht. Es konnte eine merkliche Verbesserung des Umsatzverhaltens im Ver-
gleich zur Reaktion ohne Austreiben des gebildeten Ammoniaks bei Umge-
bungsdruck festgestellt werden. Noch bessere Ergebnisse ergaben sich bei der
20 Begasung der Reaktionsmischung mit Stickstoff. Eine Variation des Volumen-
stroms zeigte einen deutlichen Einfluss auf die Umsetzung von Harnstoff mit
Polyethylenglykol.

- Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist die Gewinnung einer Mischung
25 hochmolekularer organischer Carbonate und Carbamate möglich, die als Hilfs-
stoffe oder Zwischenprodukte für eine Reihe von chemischen Synthesen, z.B.
für die Herstellung organischer Carbonate eingesetzt werden können.

- Eine wichtige Einflußgröße für die Erzielung hoher Umsätze ist der Volumen-
30 strom des Strippgases. Bei ausreichend hohen Volumenströmen ist die Entfer-
nung des Ammoniaks nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

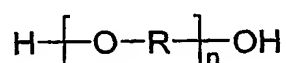
- Die Umsetzung der in der ersten Stufe erzeugten Mischung von Carbonaten
bzw. Carbamaten der polymeren Alkohole mit Methanol verläuft mit einem basi-
35 schen Katalysator bei Anwendung eines leicht erhöhten Drucks von ca. 6 bar
bei einer Temperatur von ca. 140°C relativ schnell ab. Das Gleichgewicht ist
nach weniger als 1 Stunde im Batchbetrieb eingestellt. Als Katalysator wurde

- 5 ein quaternäres Ammoniumsalz eingesetzt, welches gute katalytischen Eigenschaften zeigte. Noch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten wurden durch Verwendung von Magnesiummetholat erreicht.

- Bei einer Koppelung beider Verfahrensstufen wird der als Hilfsalkohol verwendete polymere Alkohol nach Abtrennung des Dimethylcarbonats oder des Diphenylcarbonats in die erste Verfahrensstufe zurückgeführt. Durch die Führung des Verfahrens im Kreislauf werden Verluste des polymeren Hilfsalkohols vermieden, so dass das Verfahren als außerordentlich wirtschaftlich anzusehen ist.
- 10

5 Patentansprüche:

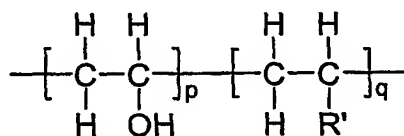
- 10 1. Zwischenprodukt bestehend aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Umsetzung von Harnstoff, einem substituierten Harnstoff, einem Salz oder Ester der Carbamidsäure oder einem ihrer N-substituierten Derivate mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykole, Polyester-
 15 Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I



(Formel I)

- 20 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

- oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II



(Formel II)

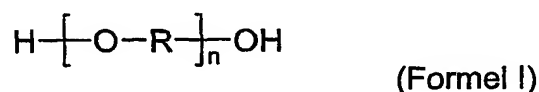
25

- in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten,

- 30 - oder mit Mischungen dieser Verbindungen, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysators hergestellt werden.

5 2. Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten und Carbamaten, **dadurch gekennzeichnet**, dass Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate

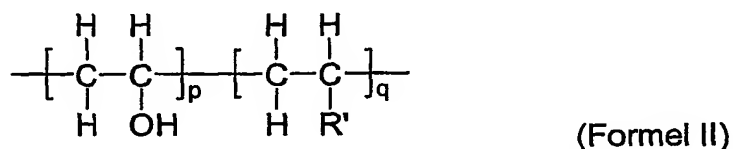
10 - in einer ersten Stufe mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykole, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I



15 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

- oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II

20



in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten,

25

- oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysators zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt,

30 - und gleichzeitig das dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum entfernt wird,

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung zum erfindungsgemäßen Zwischenprodukt bevorzugt bei Temperaturen zwischen 100°C ° und 270°C durchgeführt wird.
- 10 4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide, Alkoholate mit Elementen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb, VIIIb, des Periodischen Systems,, basische Zeolithe, polymere Ionenaustauscher oder Tetraalkylammoniumsalze oder Triphenylphosphine oder tertiäre Amine als Katalysatoren eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C69/96 C07C68/00 C08G65/333 C07D323/00 C07C271/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08G C07D C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 596 154 A (BASF AG) 28 February 1978 (1978-02-28) examples 12-14	1-4
X	US 4 443 622 A (SMITH RICHARD) 17 April 1984 (1984-04-17) examples	1-4
X	US 3 219 686 A (PHILLIP ADAMS ET AL) 23 November 1965 (1965-11-23) example 5	1-4
X	US 4 459 397 A (RICHARDSON THOMAS ET AL) 10 July 1984 (1984-07-10) claim 1	1-4
A	EP 0 638 541 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 15 February 1995 (1995-02-15) the whole document	1
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2004

Date of mailing of the international search report

15/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007912

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>& US 5 489 702 A (KIMIZUKA KEN-ICHI ET AL) 6 February 1996 (1996-02-06) cited in the application</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007912

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 596154	A	28-02-1978	DE 2459765 A1	01-07-1976
			BE 836730 A1	17-06-1976
			CA 1051017 A1	20-03-1979
			CH 596154 A5	28-02-1978
			FR 2295019 A1	16-07-1976
			GB 1523308 A	31-08-1978
			JP 51086419 A	29-07-1976
			US 4156784 A	29-05-1979
US 4443622	A	17-04-1984	NONE	
US 3219686	A	23-11-1965	NONE	
US 4459397	A	10-07-1984	CA 1204739 A1	20-05-1986
EP 0638541	A	15-02-1995	JP 3374863 B2	10-02-2003
			JP 7053470 A	28-02-1995
			DE 69409595 D1	20-05-1998
			DE 69409595 T2	27-08-1998
			EP 0638541 A1	15-02-1995
			US 5489702 A	06-02-1996
US 5489702	A	06-02-1996	JP 3374863 B2	10-02-2003
			JP 7053470 A	28-02-1995
			DE 69409595 D1	20-05-1998
			DE 69409595 T2	27-08-1998
			EP 0638541 A1	15-02-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007912

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C07C69/96	C07C68/00 C08G65/333 C07D323/00 C07C271/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C07C C08G C07D C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 596 154 A (BASF AG) 28. Februar 1978 (1978-02-28) Beispiele 12-14	1-4
X	US 4 443 622 A (SMITH RICHARD) 17. April 1984 (1984-04-17) Beispiele	1-4
X	US 3 219 686 A (PHILLIP ADAMS ET AL) 23. November 1965 (1965-11-23) Beispiel 5	1-4
X	US 4 459 397 A (RICHARDSON THOMAS ET AL) 10. Juli 1984 (1984-07-10) Anspruch 1	1-4
A	EP 0 638 541 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 15. Februar 1995 (1995-02-15) das ganze Dokument	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. November 2004		15/11/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kardinal, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007912

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>& US 5 489 702 A (KIMIZUKA KEN-ICHI ET AL) 6. Februar 1996 (1996-02-06) in der Anmeldung erwähnt</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007912

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 596154	A	28-02-1978	DE 2459765 A1	01-07-1976
			BE 836730 A1	17-06-1976
			CA 1051017 A1	20-03-1979
			CH 596154 A5	28-02-1978
			FR 2295019 A1	16-07-1976
			GB 1523308 A	31-08-1978
			JP 51086419 A	29-07-1976
			US 4156784 A	29-05-1979
US 4443622	A	17-04-1984	KEINE	
US 3219686	A	23-11-1965	KEINE	
US 4459397	A	10-07-1984	CA 1204739 A1	20-05-1986
EP 0638541	A	15-02-1995	JP 3374863 B2	10-02-2003
			JP 7053470 A	28-02-1995
			DE 69409595 D1	20-05-1998
			DE 69409595 T2	27-08-1998
			EP 0638541 A1	15-02-1995
			US 5489702 A	06-02-1996
US 5489702	A	06-02-1996	JP 3374863 B2	10-02-2003
			JP 7053470 A	28-02-1995
			DE 69409595 D1	20-05-1998
			DE 69409595 T2	27-08-1998
			EP 0638541 A1	15-02-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.